

PLATING METHOD

Publication number: JP2002256443

Publication date: 2002-09-11

Inventor: FURUYA AKIHIKO; O ZORIN; YASUDA KEIICHIRO;
NIIMIYABARA SHOZO; IKEDA HIDEO; BABA
TOMOYUKI; HAGIWARA MUNEAKI

Applicant: JAPAN SCIENCE & TECH CORP; TOPPAN PRINTING
CO LTD; NODAICHI DENSHI KK; OGATA KOGYO KK;
KUMABO METAL KK

Classification:

- International: *C23C18/24; C23C18/16; C23C18/31; C23C18/38;
C23C28/00; C25D5/56; H01L21/60; H05K3/18;
H05K3/38; H05K3/38; C23C18/20; C23C18/16;
C23C18/31; C23C28/00; C25D5/54; H01L21/02;
H05K3/18; H05K3/38; H05K3/38; (IPC1-7): C23C18/24;
C23C18/16; C23C18/31; C23C18/38; C23C28/00;
C25D5/56; H01L21/60; H05K3/18; H05K3/38*

- European:

Application number: JP20010051603 20010227

Priority number(s): JP20010051603 20010227

Report a data error here

Abstract of JP2002256443

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a plating method which reduces a transmission loss in high frequency transmission, and simultaneously improves adhesiveness between a polyimide resin layer and an electroconductive coating. **SOLUTION:** This method comprises roughening the surface of a polyimide resin layer 1, decyclizing an imide ring with an alkali solution, introducing a carboxyl group on the surface of the polyimide resin layer 1, making the carboxyl group adsorb the metal ions by treating the carboxyl group with a solution including the metal ions, precipitating metal 2 on the surface of the polyimide resin layer 1 by reducing the metal ions, and forming an electroless plating layer on the polyimide resin layer 1, by making the precipitated metal 2 as an autocatalysis.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-256443

(P2002-256443A)

(43)公開日 平成14年9月11日(2002.9.11)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)	
C 2 3 C	18/24	C 2 3 C	18/24	4 K 0 2 2
	18/16		18/16	A 4 K 0 2 4
	18/31		18/31	A 4 K 0 4 4
	18/38		18/38	5 E 3 4 3
	28/00		28/00	A 5 F 0 4 4
審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 10 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願2001-51603(P2001-51603)

(22)出願日 平成13年2月27日(2001.2.27)

(71)出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(71)出願人 000003193

凸版印刷株式会社

東京都台東区台東1丁目5番1号

(71)出願人 598011167

株式会社 野田市電子

熊本県熊本市世安町335番地

(74)代理人 100105337

弁理士 眞鍋 潔

最終頁に続く

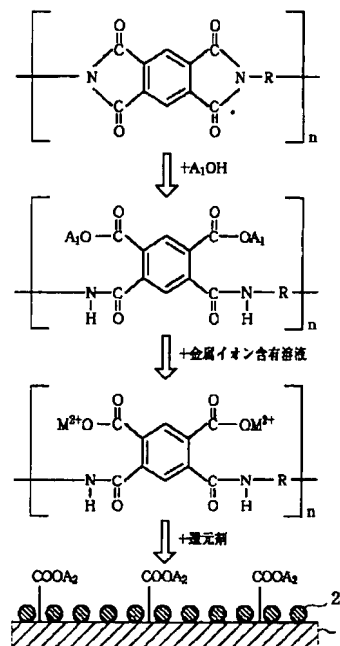
(54)【発明の名称】 メッキ方法

(57)【要約】

【課題】 メッキ方法に関し、高周波伝送における伝送損失の低減と、ポリイミド樹脂層と導電性皮膜との間の密着性の向上とを両立する。

【解決手段】 ポリイミド樹脂層1の表面を粗面化処理したのち、アルカリ溶液によってイミド環を開環させてポリイミド樹脂層1の表面にカルボキシル基を導入し、次いで、金属イオン含有溶液によってカルボキシル基を処理して、カルボキシル基に金属イオンを吸着させたのち、金属イオンを還元してポリイミド樹脂層1の表面に金属2を析出させ、これを自己触媒としてポリイミド樹脂層1上に無電解メッキ層を形成する。

本発明の原理的構成の説明図



1: ポリイミド樹脂層 2: 金属

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリイミド樹脂層の表面を粗面化処理したのち、アルカリ溶液によってイミド環を開環させて前記ポリイミド樹脂層の表面にカルボキシル基を導入し、次いで、金属イオン含有溶液によってカルボキシル基を処理して、カルボキシル基に金属イオンを吸着させたのち、前記金属イオンを還元して前記ポリイミド樹脂層の表面に金属を析出させ、前記析出した金属を自己触媒として前記ポリイミド樹脂層上に無電解メッキ層を形成することを特徴とするメッキ方法。

【請求項2】 上記粗面化処理後のポリイミド樹脂層の平均表面粗さ R_a が、 $R_a = 5\text{ nm} \sim 50\text{ nm}$ の範囲であることを特徴とする請求項1記載のメッキ方法。

【請求項3】 上記ポリイミド樹脂層の表面の導入したカルボキシル基の表面密度が、 600 ナノmol/cm^2 以上であることを特徴とする請求項1または2に記載のメッキ方法。

【請求項4】 上記ポリイミド樹脂層が、フレキシブルプリント基板或いはテープ・キャリア・パッケージのいずれかのベース層を構成するポリイミド樹脂層であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載のメッキ方法。

【請求項5】 上記アルカリ溶液が KOH 水溶液であり、上記金属イオン含有溶液が硫酸銅溶液であり、且つ、上記金属イオンが Cu^{2+} であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項に記載のメッキ方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はメッキ方法に関するものであり、特に、ポリイミド樹脂層を用いたプリント基板やTCP (Tape Carrier Package) 等における密着性が良好で且つ高周波信号の伝送が可能な配線層を形成するための前処理工程に特徴のあるメッキ方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、パーソナルコンピュータ等の電子機器を構成する際に、半導体集積回路装置等の電子部品を搭載するためにフレキシブルなプリント基板やTCP等の高密度薄膜多層回路基板が用いられている。

【0003】この様なフレキシブルプリント基板或いはTCPにおいてはベースとしてポリイミド樹脂が用いられており、このポリイミド樹脂層の回路面に配線層を形成するための導電性皮膜を形成している。

【0004】ポリイミド樹脂層の回路面に配線層を形成する方法としては、例えば、まず、ベース層の表面の全面に触媒を形成し、無電解メッキ法によってメッキシード層を形成した後、電解メッキ法によって導電性皮膜を形成し、次いで、通常のフォトリソグラフィ工程を用いて配線層を所定回路パターンにエッチングする方法が知られている。

【0005】或いは、まず、ベース層の表面の全面に触媒を形成し、無電解メッキ法によってメッキシード層を形成した後、レジストパターンからなるメッキフレームを設けて電解メッキ法によって導電性皮膜を選択的に形成し、次いで、メッキフレームを除去した後、塩化銅等のエッチング液によって露出しているメッキシード層を除去するセミアディティブ法が知られている。

【0006】さらには、まず、ベース層上にメッキフレームを形成した後、露出表面に触媒を形成し、次いで、無電解メッキ法によってメッキシード層を形成した後、電解メッキ法によって導電性皮膜を形成して配線層とするフルアディティブ法も知られている。

【0007】これらの配線層の形成工程において、ポリイミド樹脂層と導電性皮膜との密着性を向上させるために、ポリイミド樹脂層の表面にサンドブラスト法、コロナ放電処理、或いは、低温プラズマ処理等の物理的粗面化処理方法や、アルカリ溶液等の化学的粗面化処理を施してポリイミド樹脂層の表面に数 μm ～十数 μm 程度の凹凸を形成し、この粗面化処理によるアンカーリング効果によってポリイミド樹脂層と導電性皮膜との密着性を向上させている。

【0008】近年、半導体集積回路装置の高速化の進展が著しく、クロック周波数が 1 GHz を超えるマイクロプロセッサも既に市販化されており、数 GHz ～数十 GHz のクロック周波数のマイクロプロセッサも近い将来登場すると予想されている。

【0009】この様な半導体集積回路装置の高速化に伴って、半導体集積回路装置を実装するフレキシブルプリント基板或いはTCP等においても、数 GHz 以上の高周波信号の伝送における伝送損失の低減が要請されている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上述の数 GHz ～数十 GHz の信号においては、配線層の表面から数百 nm ～数 μm の極めて薄い領域に集中的に信号が流れるため、導電性皮膜との密着性を得るためにアンカーリング効果を狙ってポリイミド樹脂層の表面に数 μm ～十数 μm 程度の凹凸を形成した場合、このポリイミド樹脂層と導電性皮膜との界面における凹凸の大きさが影響してインピーダンスの不連続点が多く形成され、その結果、伝送損失が大きくなってしまいう問題がある。

【0011】また、数 μm ～十数 μm 程度の凹凸を有するポリイミド樹脂上に、線幅が数 μm ～数十 μm の微細配線層を形成する場合、配線層をエッチング或いはアディティブ法によって形成する際に、下地となるポリイミド樹脂層の表面が荒れているため、配線層パターンを精度良く形成することが困難になるという問題がある。

【0012】一方、パターンニング精度を高めるためには、ポリイミド樹脂層の表面に設ける凹凸を数 μm 以下にすれば良いが、そうすると十分なアンカーリング効果

が得られず、ポリイミド樹脂層と導電性皮膜との間の十分な密着性を確保することが困難になるという問題がある。

【0013】したがって、本発明は、高周波信号の伝送における伝送損失の低減と、ポリイミド樹脂層と導電性皮膜との間の密着性の向上とを両立することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】図1は本発明の原理的構成の説明図であり、この図1を参照して本発明における課題を解決するための手段を説明する。

図1参照

(1) 本発明は、メッキ方法において、ポリイミド樹脂層1の表面を粗面化処理したのち、アルカリ溶液(A_1 OH)によってイミド環を開環させてポリイミド樹脂層1の表面にカルボキシル基を導入し、次いで、金属イオン含有溶液によってカルボキシル基を処理して、カルボキシル基に金属イオン(M^{2+})を吸着させたのち、金属イオンを還元してポリイミド樹脂層1の表面に金属2を析出させ、析出した金属2を自己触媒としてポリイミド樹脂層1上に無電解メッキ層を形成することを特徴とする。

【0015】この様に、ポリイミド樹脂層1を構成するイミド環を開環してカルボキシル基を導入し、このカルボキシル基を用いて自己触媒となる金属イオンの吸着及び還元・析出を行うことによって、密着性を向上させるための粗面化処理による凹凸を大きくすることなく十分な密着性を確保することができる。

【0016】したがって、この自己触媒を利用して成膜するメッキ配線層の膜厚の平坦性が高まるので高周波における伝送損失を低減することができ、且つ、パターンニング精度も高まるので、微細配線パターンの形成が容易になる。

【0017】なお、この場合のポリイミド樹脂は、特に限定されるものではなく、例えば、ポリビフェニル系イミド、ポリケトンイミド、ポリピロメリット酸イミド、全ての芳香族ポリイミド等の公知のポリイミド系樹脂を用いることができ、いずれを用いても好適な導電性皮膜の形成が可能になる。

【0018】また、ポリイミド樹脂層1の表面の粗面化処理方法は、サンドブラスト法、コロナ放電処理法、低温プラズマ処理法等の物理的粗面化処理方法、或いは、アルカリ溶液処理等の化学的粗面化処理方法のいずれを用いても良いものである。

【0019】また、金属イオン含有溶液は、金属イオンが塩化物、硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩等の金属塩として配合されるものを用い、この場合の金属イオンの含有濃度は、 $0.01\text{mol} \sim 1\text{mol}$ の範囲が好適である。

【0020】また、金属イオンを還元する還元剤は、特に限定されるものではなく、例えば、水素化硼素ナトリ

ウム(NaBH_4)、ヒドラジン、ジメチルアミノボラン(DMAB)、トリメチルアミノボラン(TMAB)等を用いれば良い。

【0021】(2)また、本発明は、上記(1)において、粗面化処理後のポリイミド樹脂層1の平均表面粗さ R_a が、 $R_a = 5\text{nm} \sim 50\text{nm}$ の範囲であることを特徴とする。

【0022】この様に、粗面化処理後のポリイミド樹脂層1の平均表面粗さ R_a を $5\text{nm} \sim 50\text{nm}$ 、より好適には $5 \sim 20\text{nm}$ とすることによって、十分な密着性と伝送損失低減効果を得ることができる。なお、 R_a が 5nm 未満の場合にはアンカーリング効果が不足して密着不良となり、一方、 R_a が 50nm を上回ると、数十GHzの高周波信号における表皮効果による影響が大きくなり、伝送損失が増大する。

【0023】(3)また、本発明は、上記(1)または(2)において、ポリイミド樹脂層1の表面の導入したカルボキシル基の表面密度が、 600ナノmol/cm^2 以上であることを特徴とする。

【0024】この様に、ポリイミド樹脂層1の表面に導入されるカルボキシル基の表面密度を 600ナノmol/cm^2 以上、より好適には 800ナノmol/cm^2 以上とすることによって、十分なカチオン交換基を生成することができ、それによって、導電性皮膜の密着性を高めることができる。なお、カルボキシル基の形成量が 600ナノmol/cm^2 未満の場合には、カルボキシル基と導電性皮膜を形成する金属との相互作用力によるポリイミド樹脂層1と導電性皮膜との密着力が不足して密着不良となる。

【0025】(4)また、本発明は、上記(1)乃至(3)のいずれかにおいて、ポリイミド樹脂層1が、フレキシブルプリント基板或いはテープ・キャリア・パッケージのいずれかのベース層を構成するポリイミド樹脂層であることを特徴とする。

【0026】この様に、粗面化処理による凹凸を大きくする必要のない本発明のメッキ方法は、クロック周波数が1GHzを越えるマイクロプロセッサ等の高周波デバイスを実装するフレキシブルプリント基板或いはテープ・キャリア・パッケージに対して好適である。

【0027】(5)また、本発明は、上記(1)乃至(4)のいずれかにおいて、アルカリ溶液がKOH水溶液であり、金属イオン含有溶液が硫酸銅溶液であり、且つ、金属イオンが Cu^{2+} であることを特徴とする。

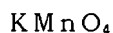
【0028】この様に、イミド環を開環する工程において用いるアルカリ処理液(A_1 OH)としては、実用上、KOHが好適であり、また、本発明の典型的実施の態様は銅メッキ処理であるので、金属イオン含有溶液は CuSO_4 であり、また、金属イオン(M^{2+})としては、 Cu^{2+} となる。

【0029】

【発明の実施の形態】ここで、図2乃至図12を参照して本発明の実施の形態の無電解メッキ工程を説明する。なお、図2は、本発明の実施の形態の無電解メッキ工程の製造フロー図であり、また、図3乃至図6は各製造工程における概略的断面図及びポリイミド樹脂層表面の分子構造図である。

【0030】図2、図3(a)及び(b)参照

まず、①膨潤工程として、例えば、厚さが $25\mu\text{m}$ で、 $100\text{mm}\times 300\text{mm}$ の面積のポリイミド樹脂層(ユープレックスS25:宇部興産社製商品名)11を、 NaOH 及び界面活性剤を主成分とする 70°C の溶液中に



NaOH +イオン交換水

からなる混合溶液である。

【0033】図7参照

図7は、この様なデスマア処理後のポリイミド樹脂層11の表面の凹凸の状態、即ち、平均表面粗さ R_a を測定した結果を示したものであり、図においては、デスマア処理を10分及び20分にした場合の平均表面粗さ R_a も比較のために示している。

【0034】図から明らかなように、平均表面粗さ R_a は、デスマア処理時間とともに増大し、デスマア処理時間を30分以上にすると、平均表面粗さ R_a は 8nm 以上になることが理解される。なお、この場合の平均表面粗さ R_a は、JIS規格B0601-1994規定における算術平均粗さであり、具体的にはAFM(原子間力顕微鏡)NV-3000(オリンパス社製商品名)によって測定したものであり、測定条件は、

走査範囲 $120\mu\text{m}$ □

走査線数 256本

走査速度 2秒/本

である。

【0035】図8参照

図8は、この状態におけるポリイミド樹脂層11に対するX線光電子分光法(XPS法)による炭素原子の $1s$ 軌道電子による強度 C_{1s} を示すものであり、全体の光電子強度を太い実線で示し、各原子結合に起因する成分を細い実線で分離して示している。図から明らかなように、 $>\text{N}-\text{C}=\text{O}$ 結合を示す 288.5eV のピークが得られており、デスマア処理した直後におけるポリイミド樹脂層11の表面状態は図3(b)に示したポリイミドの結合状態を保っていることが理解される。

【0036】次いで、ポリイミド樹脂層11を水洗処理したのち、 200ml /リットルの硫酸+硫酸ヒドロキシルアミン+活性剤+有機酸+イオン交換水を含む中和溶液中で、ポリイミド樹脂層11を例えば、 45°C で5分間浸漬して中和処理し、次いで、再び、ポリイミド樹脂層11を水洗処理したのち、 100ml /lのモノエタノールアミン+活性剤+イオン交換水を含む脱脂溶液中で、ポリイミド樹脂層11を例えば、 65°C で5分間

10分間浸漬してポリイミド樹脂層11を膨潤させる。この①膨潤工程によって、ポリイミド樹脂層11の表面の反応性が高まり、次の②デスマア処理工程における微細な凹凸が形成されやすくなる。

【0031】次いで、ポリイミド樹脂層11を水洗処理したのち、②デスマア処理工程として、酸性性溶液であるデスマア処理溶液12中にポリイミド樹脂層11を、例えば、 80°C において30~40分間浸漬することによって、ポリイミド樹脂層11の表面に微細な凹凸13を形成する。

【0032】この場合のデスマア処理溶液12は、

60g/l

200ml/l

浸漬して脱脂処理を行う。

【0037】図2、図4(a)及び(b)参照

次いで、脱脂処理したポリイミド樹脂層11を再び水洗処理したのち、③イミド環開環処理工程として、例えば、 5mol/l の KOH からなるアルカリ溶液14中にポリイミド樹脂層11を、例えば、 80°C において30~40分間浸漬することによって、ポリイミド樹脂層11を構成するイミド環を開環する。

【0038】図4(b)に示すように、このアルカリ溶液14を用いた③イミド環開環処理によって、イミド環が開環して $[-(\text{NH})\text{C}=\text{O}]$ 結合と $[-(\text{C}=\text{O})\text{OH}]$ 結合が形成され、 $[-(\text{C}=\text{O})\text{OH}]$ のHがKによって置換されて、ポリイミド樹脂層11の表面に $[-(\text{C}=\text{O})\text{OK}]$ 結合、即ち、 $-\text{COOK}$ 結合が形成される。

【0039】図9参照

図9は、この状態におけるポリイミド樹脂層11に対するXPS法による炭素原子の $1s$ 軌道電子による強度 C_{1s} を示すものであり、全体の光電子強度を太い実線で示し、各原子結合に起因する成分を細い実線で分離して示している。図から明らかなように、 $>\text{N}-\text{C}=\text{O}$ 結合を示す 288.5eV のピークがブロードになり、 $[-(\text{NH})\text{C}=\text{O}]$ 結合に起因する 288eV 近傍のピーク及び $[-(\text{C}=\text{O})\text{OH}]$ 結合に起因する 289eV 近傍のピークの2つのピークがほぼ同じ強度で出現しており、アルカリ処理した直後におけるポリイミド樹脂層11の表面状態は図4(b)に示すようにイミド環が開環していることが確認された。

【0040】図2、図5(a)及び(b)参照

次いで、イミド環開環処理したポリイミド樹脂層11を再び水洗処理したのち、④金属イオン付与工程として、 $0.01\sim 1\text{mol/l}$ 、例えば、 0.05mol/l の CuSO_4 を含有するCuイオン含有溶液15中にポリイミド樹脂層11を、例えば、 $20\sim 70^\circ\text{C}$ 、例えば、 40°C において0.5~5分、より好適には2~3分、例えば、2分浸漬することによって、 $-\text{COOK}$ のKを Cu^{2+} で置換して、カルボキシル基にCuイオンを

吸着させる。

【0041】この場合、PHが2未満の場合には酸性化での挙動が支配的になってカルボキシル基に吸着するCuイオンの量が減少して密着性が低下し、一方、PHが7を越えると硫酸銅溶液中のCuイオンが沈澱するため、カルボキシル基に吸着するCuイオンの量が減少して密着性が低下するので、PHが2～7、好ましくは、PHが4～5になるようにPH調整剤を添加してPHを調整する。

【0042】図10参照

図10は、この④金属イオン付与工程におけるCuの吸着量を調べるために、実際の製造工程から離れて、Cuイオン付与後のポリイミド樹脂層11を5%のHNO₃水溶液中に浸漬して、カルボキシル基に吸着したCuイオンを溶離し、溶離溶液中のCu²⁺を高周波プラズマ発光分光分析法(ICP法)によって定量し、発光強度からCu吸着量を算出したものである。なお、比較のために、アルカリ処理時間が5分、10分、及び、20分の場合のCu吸着量も示している。

【0043】図から明らかなように、アルカリ処理時間の増大とともにCu吸着量も増加し、アルカリ処理時間が30分を越えると、Cu吸着量が800nmol/cm²以上になることが理解される。

【0044】図2及び図6参照

次いで、アルカリ処理したポリイミド樹脂層11を再び水洗処理したのち、⑤還元処理工程として、0.005～0.1mol/l、例えば、0.02mol/lのNaBH₄を含有する還元溶液16中にポリイミド樹脂層11を、20～70℃、好適には40～50℃、例えば、40℃において、1～10分、より好適には4～6分、例えば、5分浸漬することによって、-COOCu

硫酸銅

硫酸

塩素イオン

光沢剤

からなり、浴温度を25℃とし、陰極電流密度を3.0A/dm²を流し、空気攪拌しながら120分間電解銅メッキ処理を行う。

【0051】次いで、銅メッキ処理したポリイミド樹脂層11を再び水洗処理したのち、⑦防錆処理工程として、ベンゾトリアゾール液中に銅メッキ処理したポリイミド樹脂層11を浸漬して防錆処理を行う。この防錆処理において、ベンゾトリアゾール中のアミン基(NH)が銅メッキ層の表面に吸着し、銅表面の酸化が防止される。以降は、再び、水洗処理したのち、乾燥することによって本発明の基本的製造工程が終了する。

【0052】図11参照

図11は、この様に形成した銅メッキ層からなる皮膜のピール(peel)強度のデスミア処理時間依存性を示す図であり、アルカリ処理時間を30分間とした場合、

2+のCu²⁺をNaで置換してCu²⁺を還元し、還元したCu²⁺を析出銅17としてポリイミド樹脂層11の表面に析出させる。

【0045】この場合、還元剤の含有量が0.005mol/l未満であると、カルボキシル基に吸着しているCuイオンが還元されてポリイミド樹脂層11上に析出する析出銅17の量が不足して密着性が低下し、一方、0.1mol/lを越えると銅の析出速度が早すぎて均一な析出が困難になって密着性が低下する。

【0046】図2参照

次いで、⑥無電解銅メッキ工程として、硫酸銅系の無電解銅メッキ液を用いてポリイミド樹脂層11の表面に無電解銅メッキ処理を施して、メッキシード層を形成する。

【0047】なお、この場合の硫酸銅系の無電解銅メッキ液は、硫酸銅及びEDTAを主成分とする混合液に対し、NaOH及びホルマリンを少量混合したものであり、例えば、PH=12.5とし、浴温度を72℃とした状態で30分間の無電解銅メッキ処理を行う。

【0048】この無電解銅メッキ工程において、ポリイミド樹脂層11の表面に析出した析出銅17が自己触媒として作用し、ポリイミド樹脂層11上への均一で且つ密着性の良好な無電解銅メッキ層、即ち、メッキシード層の形成が可能になる。

【0049】次いで、メッキシード層を形成したポリイミド樹脂層11を水洗処理したのち、乾燥し、次いで、上述の脱脂処理と同様にモノエタノールアミン+活性剤+イオン交換水を含む脱脂液を用いて脱脂処理を行ったのち、⑧電解銅メッキ工程として電解銅メッキ浴を用いてメッキシード層上に電解メッキ処理を施す。

【0050】この場合の電解メッキ浴は、例えば、

70g/l

200g/l

50mg/l

5ml/l

デスミア処理時間が30分以上で、1kgf/cm²以上の密着強度が得られ十分な密着強度が得られているのが確認された。

【0053】なお、図においては、夫々のデスミア処理時間毎に3つのバッチ処理を行った結果における平均値を示したものであり、また、比較のために、デスミア処理時間を10分及び20分とした場合のピール強度を合わせて示した。

【0054】これを上述の図7の平均表面粗さR_aのデスミア処理時間依存性と合わせて判断すると、十分な密着強度を得るためには、ポリイミド樹脂層の平均表面粗さR_aを5nm以上にすることが望ましく、5nm未満の場合にはアンカーリング効果が不足して密着不良になる。

【0055】但し、平均表面粗さR_aが50nmを越え

ると数10GHzの高周波信号の場合、表皮効果における数100nmの10%以上の割合をポリイミド樹脂層の凹凸が影響を及ぼし伝送損失が大きくなるので、平均表面粗さ R_a は5~50nm、より好適には5~20nmの範囲とすることが望まれる。

【0056】なお、上述のアルカリ処理によるポリイミド樹脂層の平均表面粗さへの影響を測定した結果、平均表面粗さ R_a は20nm以下であり、アルカリ処理時間依存性がほとんどないことが確認された。

【0057】図12参照

図12は、上述の工程形成した銅メッキ層からなる皮膜のピール（peel）強度のアルカリ処理時間依存性を示す図であり、デスミア処理時間を30分間とした場合、アルカリ処理時間が30分以上で、 1kgf/cm^2 以上の密着強度が得られ十分な密着強度が得られているのが確認された。

【0058】なお、図においては、夫々のアルカリ処理時間毎に2つのバッチ処理を行った結果における平均値を示したものであり、また、比較のために、アルカリ処理時間を10分及び20分とした場合のピール強度を合わせて示した。

【0059】これを上述の図10の銅吸着量のアルカリ処理時間依存性と合わせて判断すると、十分な密着強度を得るためには、銅吸着量、即ち、カルボキシル基の導入力としては、 600nmol/cm^2 以上とすることが望ましく、より好適には 800nmol/cm^2 以上とすることが望ましい。なお、カルボキシル基の導入力量が 600nmol/cm^2 未満の場合には、カルボキシル基と導電性皮膜を構成する金属との相互作用による密着力が不足して密着不良になる。

【0060】なお、この実施の形態においては、ポリイミド樹脂層11の表面全体にベタ状のメッキシード層及び電解メッキ層を形成しているが、実際の配線層の形成工程に適用する場合には、通常のエッチングによるパターンニング法、セミアディティブ法、或いは、フルアディティブ法を用いれば良いものであり、この工程をスルホール形成工程を含めて複数回繰り返すことによって薄膜多層回路基板を構成することができる。

【0061】以上、本発明の実施の形態を説明してきたが、本発明は実施の形態に記載された構成・条件に限られるものではなく、各種の変更が可能である。例えば、上記の実施の形態においては、②デスミア処理工程を酸化処理工程として行っているが、平均表面粗さ R_a が5~50nmの凹凸を形成することができるのであれば、サンドブラスト法、コロナ放電処理法、低温プラズマ処理法等の物理的粗面化処理方法や、アルカリ溶液処理等の化学的粗面化処理法を用いても良いものである。

【0062】また、上記の実施の形態においては、③イミド環開環処理工程において、KOH水溶液を用いているが、KOH水溶液に限られるものではなく、他の強ア

ルカリ水溶液、例えば、NaOH水溶液を用いても良いものである。

【0063】また、上記の実施の形態の説明においては特に言及していないが、Cuイオン含有溶液におけるCuイオンの含有量は $0.01\sim 1\text{mol/l}$ が好適であり、また、必要に応じて、Cuイオン含有溶液中に安定剤や、金属イオンの沈澱を抑制する錯化剤を添加しても良いものである。

【0064】また、上記の実施の形態においては、⑤還元処理工程において、還元剤として NaBH_4 を用いているが、 NaBH_4 に限られるものではなく、ヒドラジン、DMAB（ジメチルアミンボラン）、トリメチルアミノボラン（TMAB）、 KBH_4 等の他の金属イオン還元剤を用いても良いものである。

【0065】また、上記の実施の形態においては、配線層をCuで形成するため、Cu配線層の密着性の向上のために、 CuSO_4 を用いてCuイオンを付与して自己触媒としてCuを析出させて、Cu無電解メッキ処理を施しているが、AuやAg等の他の金属を用いて配線層を形成する場合には、配線層と同種の金属イオンを析出させれば良い。例えば、Auを析出させる場合には、金属イオン含有溶液に AuCl を含有させれば良く、また、Agを析出させる場合には、金属イオン含有溶液に AgNO_3 、 Ag_2SO_4 、或いは、 AgCl 等を含有させれば良い。

【0066】また、上記の実施の形態においては、ポリイミド樹脂については特に言及していないが、ポリビフェニル系イミド、ポリケトン系イミド、ポリピロメリット酸イミド、或いは、全ての芳香族ポリイミド等を用いても良いものである。

【0067】また、上記の実施の形態の説明においては、無電解メッキ工程を電解メッキ工程のためのメッキシード層の形成工程として説明しているが、必ずしもメッキシード層の形成工程に限られるものではなく、配線層自体も無電解メッキ法によって成膜しても良いものである。

【0068】また、上記の実施の形態においては、フレキシブルプリント基板を前提に説明しているが、フレキシブルプリント基板に限られるものではなく、ハードなベース材の表面にポリイミド樹脂層を形成した実装基板、例えば、ウェハレベルCSP（Chip Size Package）またはChip Scale Package）、或いは、TCP（Tape Carrier Package）等における多層配線層の形成工程にも適用されるものである。

【0069】

【発明の効果】本発明によれば、ポリイミド樹脂層の表面に無電解メッキ層を形成する際に、前処理として平均表面粗さ R_a が5~50nm程度の微小な凹凸を形成するための粗面化処理、自己触媒を形成するとともに密着

性を向上するためのイミド環の開環処理を行っているので、配線層等の導電性皮膜を平坦に且つ良好な密着性で形成することができ、それによって、高周波信号の伝送損失を低減することができるので、薄膜多層回路基板等のさらなる高密度化、高速化に寄与するところが大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の原理的構成の説明図である。

【図2】本発明の実施の形態の製造フロー図である。

【図3】本発明の実施の形態の途中までの製造工程の説明図である。

【図4】本発明の実施の形態の図3以降の途中までの製造工程の説明図である。

【図5】本発明の実施の形態の図4以降の途中までの製造工程の説明図である。

【図6】本発明の実施の形態の図5以降の製造工程の説明図である。

【図7】平均表面粗さ R_a のデスミア処理時間依存性の説明図である。

【図8】イミド環開環処理前のXPS法による C_{1s} 波形

図である。

【図9】イミド環開環処理後のXPS法による C_{1s} 波形図である。

【図10】Cu吸着量のアルカリ処理時間依存性の説明図である。

【図11】皮膜のピール強度のデスミア処理時間依存性の説明図である。

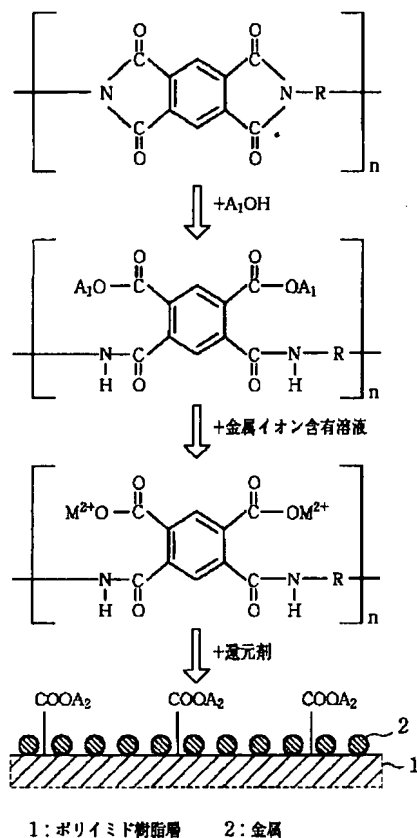
【図12】皮膜のピール強度のアルカリ処理時間依存性の説明図である。

【符号の説明】

- 1 ポリイミド樹脂層
- 2 金属
- 11 ポリイミド樹脂層
- 12 デスミア処理溶液
- 13 凹凸
- 14 アルカリ溶液
- 15 Cuイオン含有溶液
- 16 還元溶液
- 17 析出銅

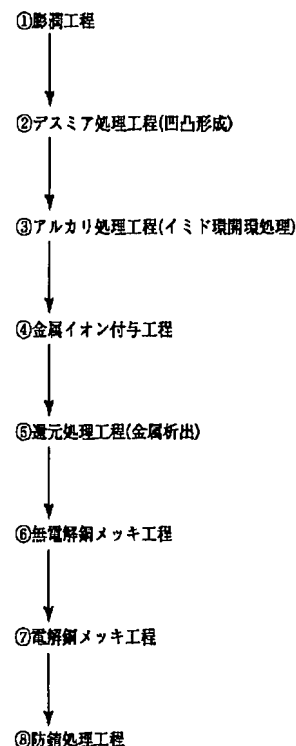
【図1】

本発明の原理的構成の説明図



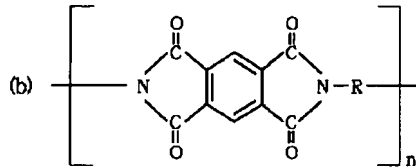
【図2】

本発明の実施の形態の製造フロー図



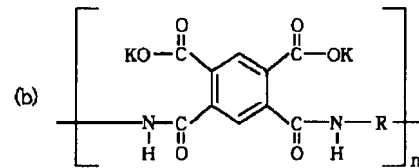
【図3】

本発明の実施の形態の途中までの製造工程の説明図



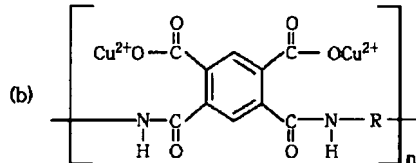
【図4】

本発明の実施の形態の図3以降の途中までの製造工程の説明図



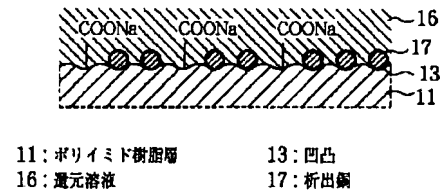
【図5】

本発明の実施の形態の図4以降の途中までの製造工程の説明図



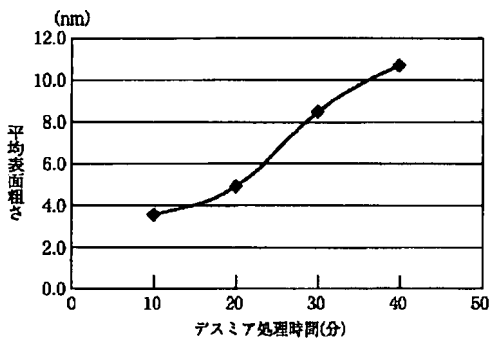
【図6】

本発明の実施の形態の図5以降の製造工程の説明図



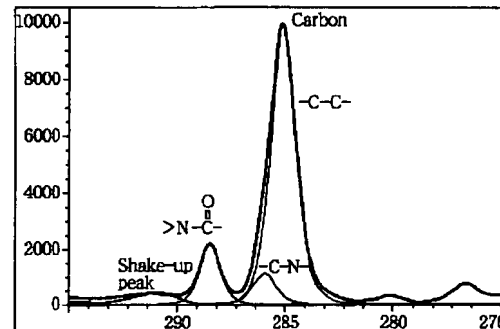
【図7】

平均表面粗さRaのデスミア処理時間依存性の説明図

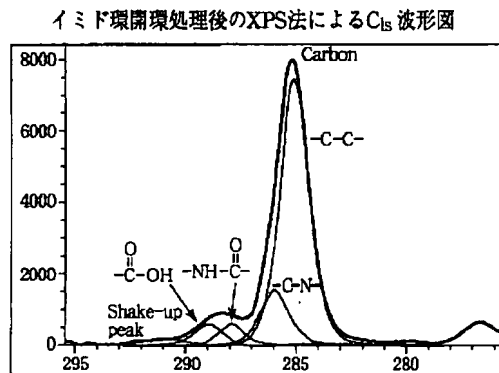


【図8】

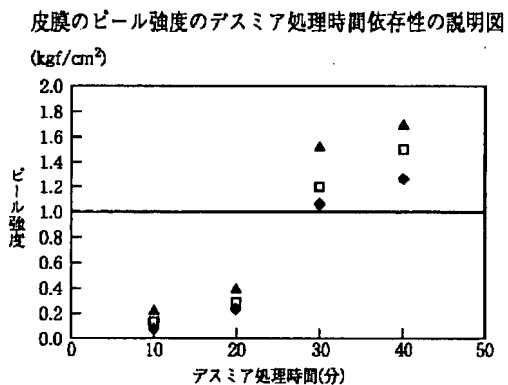
イミド環開環処理前のXPS法によるC1s波形図



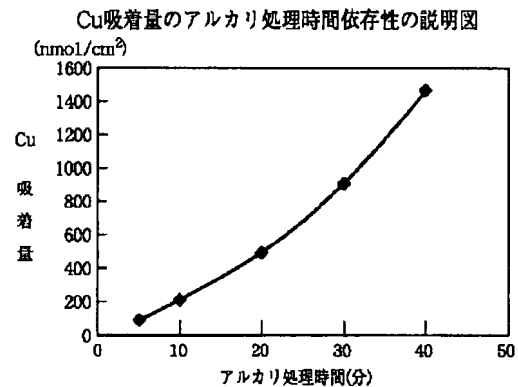
【図9】



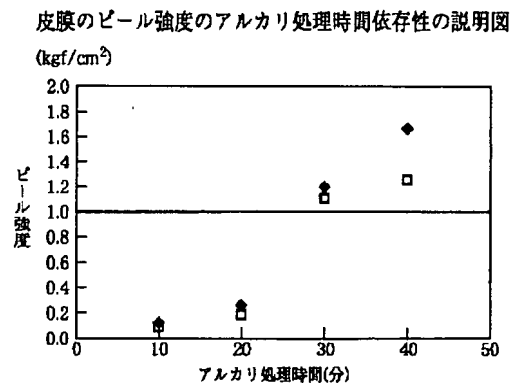
【図11】



【図10】



【図12】



フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	メモット (参考)
C 2 5 D 5/56		C 2 5 D 5/56	B
			A
H 0 1 L 21/60	3 1 1	H 0 1 L 21/60	3 1 1 W
H 0 5 K 3/18		H 0 5 K 3/18	B
3/38		3/38	A
(71)出願人 598062952		(72)発明者 王 増林	
緒方工業株式会社		熊本県上益城町田原2081-10	財団法人熊
熊本県熊本市上熊本2丁目9番9号		本テクノポリス財団内	
(71)出願人 501080321		(72)発明者 安田 敬一郎	
株式会社熊防メタル		熊本県熊本市上熊本2-9-9	緒方工業
熊本県熊本市長峰西1丁目4番15号		株式会社内	
(72)発明者 古屋 明彦		(72)発明者 新宮原 正三	
東京都台東区1丁目5番1号	凸版印刷株	広島県東広島市鏡山1-4-1	広島大学
式会社内		内	

(72)発明者	池田 秀雄	Fターム(参考)	4K022 AA15 AA32 AA42 BA08 BA31
	熊本県熊本市世安町335番地 株式会社野		CA02 CA06 CA19 DA03
	田市電子内		4K024 AA09 AB01 BA14 BB09 BC01
(72)発明者	馬場 知幸		CA01 CA02 CA06 DA08
	熊本県熊本市長峰西1丁目4番15号 熊本		4K044 AA16 AB02 BA06 BB02 BC05
	防▲鏑▼工業株式会社内		CA15 CA18
(72)発明者	萩原 宗明		5E343 AA02 AA18 AA36 AA39 BB16
	熊本県上益城町田原2081-10 財団法人熊		BB24 BB71 CC32 CC44 CC74
	本テクノボリス財団内		DD34 DD43 EE02 EE12 EE32
			GG01 GG13
			5F044 MM06 MM23 MM48